

04 OCT 2004

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019923

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

C09J111/02
C09J193/04

(21)Application number : 11-189983

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 05.07.1999

(72)Inventor : OBA HIROAKI
YAMAGUCHI MIKIO

(54) ADHESIVE COMPOSITION USING CHLOROPRENE LATEX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chloroprene latex adhesive having excellent initial adhesion performances, especially adhesion performances in a wet state and a long pot life.

SOLUTION: This chloroprene latex adhesive comprises (A) a chloroprene latex composed of a chloroprene polymer which is obtained by polymerizing chloroprene or chloroprene and a monomer copolymerizable with chloroprene at $\geq 30^{\circ}\text{C}$, contains one or more selected from rhodinic acid, sodium rhodinate and potassium rhodinate, sodium hydroxide and potassium hydroxide and has 3-70 wt.% gel content and $\geq 300,000$ weight-average molecular weight of sol and (B) a pH adjuster and has pH 7-10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-19923

(P2001-19923A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 J 111/02

193/04

識別記号

F I

C 0 9 J 111/02

193/04

テマコト^{*}(参考)

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-189983

(22) 出願日 平成11年7月5日 (1999.7.5)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 大場 宏昭

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72) 発明者 山口 幹夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロブレンラテックスを用いた接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 初期接着性能、特に湿潤状態における接着性能に優れ、かつ可使時間の長いクロロブレンラテックス接着剤を提供する。

【解決手段】 (A) クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共重合可能な単量体を30℃以上の温度で重合して得られ、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを含み、クロロブレン重合体が3～70重量%のゲル分を含み、ソルの重量平均分子量が30万以上であるクロロブレンラテックス、および (B) PH調整剤を含み、PHが7～10であることを特徴とするクロロブレンラテックス接着剤。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共重合可能な単量体を30℃以上の温度で重合して得られ、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを含み、クロロブレン重合体が3～70重量%のゲル分を含み、ゾルの重量平均分子量が30万以上であるクロロブレンラテックス、および(B) PH調整剤を含み、PHが7～10であることを特徴とするクロロブレンラテックス接着剤。

【請求項2】 (A) クロロブレンラテックスが、クロロブレンラテックス中のナトリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%であるクロロブレンラテックスであることを特徴とする請求項1記載のクロロブレンラテックス接着剤。

【請求項3】 請求項1または2記載のクロロブレンラテックス接着剤に、粘着付与樹脂および/または可塑性剤および/または軟化剤を配合してなることを特徴とするクロロブレンラテックス接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリクロロブレンラテックス接着剤に関する。さらに詳しくは初期接着性能、特に湿潤状態における接着性能に優れ、かつ可使時間の長い接着剤組成物を与えるクロロブレンラテックス接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリクロロブレンをベースとした接着剤は溶剤型が主流であった。しかし、近年溶剤型接着剤は製造や使用の際の有機溶剤による毒性、火気危険性、環境汚染などの問題から、脱溶剤化の要求が高まっている。

【0003】 脱溶剤化の手法としては、溶剤型接着剤をラテックス接着剤に代替する方法が有効と考えられ、各種ポリマーを使用したラテックス接着剤の検討が盛んに行われている。

【0004】 なかでもクロロブレンラテックス接着剤は、接合する被着体の双方に塗布し、これら接着剤層を乾燥した後に貼り合わせることで、貼り合わせ直後から高い接着性を発現する。こうした特徴から水系コンタクト型接着剤として利用が期待されている反面、乾燥時間が必要となるために、接着剤を塗布してから接着するのに時間を要すること、また乾燥時間を短縮するには特殊な乾燥設備が必要となりコストアップにつながるなどの課題があった。

【0005】 例えば特公昭51-39262号公報には、クロロブレン100重量部に対し、3～5重量部の長鎖脂肪酸またはロジン酸の塩類を乳化剤に用い、n-ドデシルメルカプタン0.09～0.15重量部の存在

2

下で、該単量体を20℃より低温でアルカリ性乳化液中で重合を行い、単量体の転化率90～98%で重合を停止し、ゲル分40～90重量%を含有するポリクロロブレンのラテックスをつくり粘着付与樹脂を配合したポリクロロブレンラテックス接着剤の製造方法が開示されている。また特開平4-298536号公報にはアクリル酸エステルコポリマーを含む第一分散液とクロロブレン重合体のコロイド状第二分散液を予め混合した後、または同時に混合しながら塗布し、湿潤状態で被着体を押しつけることで接着する方法が開示されている。また特開平10-195406号公報にはアクリルエマルジョンとクロロブレンラテックス、更に必要に応じてウレタン樹脂エマルジョンと可塑性剤を含有する水系接着剤組成物が開示されている。しかし、これらの公報の実施例に従い作製されたラテックスは、初期接着性能、特に湿潤状態における接着性能が十分でなかったり、接着剤塗布後の時間経過とともに接着力が著しく低下するため、接着可能な時間が短い、即ち可使時間が短いという欠点があり、この改良が課題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来技術の問題点を解決し、初期接着性能、特に湿潤状態における接着性能に優れ、かつ可使時間の長いクロロブレンラテックス接着剤を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、ロジン系の乳化剤を使用し、30℃以上の温度で重合し、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを含有するクロロブレンラテックスを用い、更にPH調整剤の使用によりラテックスPHを7～10とすることで、初期接着性能、特に湿潤状態における接着性能に優れ、かつ可使時間の長いクロロブレンラテックス接着剤が得られることを見だし、本発明の完成に至った。

【0008】 即ち本発明は、(A) クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共重合可能な単量体を30℃以上の温度で重合して得られ、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムを含み、クロロブレン重合体が3～70重量%のゲル分を含み、ゾルの重量平均分子量が30万以上であるクロロブレンラテックス、および(B) PH調整剤を含み、PHが7～10であるクロロブレンラテックス接着剤である。また、本発明は、(A) クロロブレンラテックスが、クロロブレンラテックス中のナトリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%であるクロロブレンラテックスである上記のクロロブレンラテックス接着剤である。更に本発明は、上記のクロロブレンラテックス接着剤に、粘着付与

3

樹脂および／または可塑剤および／または軟化剤を配合してなるクロロブレンラテックス接着剤組成物である。

【0009】以下本発明を詳細に説明する。本発明におけるクロロブレン重合体は、2-クロロ-1, 3-ブタジエン（以下クロロブレンと記す）の単独重合体およびクロロブレンと共重合可能な他の単量体の1種以上を共重合して得られる共重合体である。

【0010】本発明におけるクロロブレンと共重合可能な単量体としては、例えば、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-クロロ-1, 3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類等が挙げられ、必要に応じてこれらを2種以上用いてもかまわない。

【0011】本発明におけるクロロブレン重合体のゲル分とは、トルエン溶媒に不溶な成分の含有率をいい、ゾルとはトルエン溶媒に可溶な成分をいう。本発明におけるクロロブレン重合体は、そのゲル分が3～70重量%の範囲にあることが好ましい。なお、ゲル分は下記の方法で求めることが出来る。クロロブレン重合体ラテックスを凍結乾燥し重量をAとする、23℃で20時間トルエンに溶解（0.6重量%に調整）し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いて不溶分すなわちゲルを分離する。ゲルを分離した残りをゾルとする。ゲルを風乾後110℃雰囲気下で、1時間乾燥し重量をBとする。下記の式に従ってゲル分を算出する。

$$\text{ゲル分} = B / A \times 100 \quad (\%)$$

【0012】また本発明においては、クロロブレン重合体のゾル、即ちトルエン溶媒可溶成分の重量平均分子量が重要な役割を果たし、本発明におけるクロロブレン重合体のゾルの重量平均分子量は30万以上であることが好ましい。重量平均分子量の好ましい範囲は35万以上120万以下である。

【0013】本発明においてクロロブレン重合体のゲル分、およびゾルの重量平均分子量を以上のように規定しているのは以下の理由による。

【0014】本発明における優れた初期接着性能の発現は、クロロブレン重合体が分子運動性に優れたゾルを多量に含むことによる。この為クロロブレンラテックス粒子間および接着界面におけるクロロブレン分子鎖の融合がすみやかに起こり、接着強度が瞬時に発現し、優れた初期接着性能を発現することが可能となる。クロロブレン重合体のゲル分が70重量%を越えると、この初期接着性能が大幅に低下するため好ましくない。

【0015】本発明においては、クロロブレン重合体のゲル分が3～70重量%、ゾルの重量平均分子量を30万以上とすることにより、優れた初期接着性能を可能とした。ゲル分が3重量%未満でかつゾルの重量平均分子量が30万未満の場合には、初期接着強度が低下するほか、接着層の凝集力が低下し、常態接着力や耐熱性が低

4

下する。

【0016】この様なクロロブレンラテックス接着剤を得るには、周知の重合方法を用いて、クロロブレン重合体のゲル分が3～70重量%、ゾルの重量平均分子量が30万以上となるよう調整すればよいが、高度な分子制御が必要となるため、以下の方法で調整することが好ましい。

【0017】一般には、クロロブレンラテックスを得るには、水性乳化液中でラジカル重合する方法が簡便であり工業的にも有利な方法である。この際に使用する乳化剤としては、例えばロジン酸の塩類、脂肪酸の塩類、アルキルベンゼンスルホン酸Naなどのアルキルスルホン酸塩、ラウリル硫酸Naなどのアルキル硫酸エステル塩のごときアニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子などが挙げられる。しかし、本発明においては、重合制御面、および初期接着性能、特に湿潤状態における接着性能の観点から、少なくともロジン酸および／またはロジン酸塩を使用することが必要であり、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムとを用いる。また、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上をクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共重合可能な単量体100重量部に対して3～7重量部含み、かつ水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムをナトリウムイオン量とカリウムイオン量の合計量がロジン酸の中和量より過剰となるように使用することが好ましい。更に、これに上記の乳化剤の1種あるいは2種以上を併用しても構わない。特にロジン酸とノニオン乳化剤の併用は、ラテックスの多価イオンに対する安定性や凍結・低温安定性を高める上で有効であり、ノニオン乳化剤は重合時あるいは重合後に添加することが出来る。

【0018】クロロブレン重合体のゲル分、及びゾルの分子量の制御は、①連鎖移動剤の使用とその使用量、②重合温度と、さらに③最終重合率の調整によって可能となる。

【0019】まず連鎖移動剤としては、クロロブレン重合体の製造に一般的に用いられるものであれば特に制限はなく、例えばn-ドデシルメルカプタンやtert-ドデシルメルカプタン等の長鎖アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。なお、ゲル分、およびゾルの分子量制御面において長鎖アルキルメルカプタン類またはジアルキルキサントゲンジスルフィド類の使用が好ましい。

【0020】次に重合触媒は、通常クロロブレンの乳化重合に用いられる過硫酸カリウム等の加硫酸塩、第3-

50

5

ブチルヒドロパーオキシサイド等の有機過酸化物等が使用でき、特に限定されるものではない。またアントラキノンスルホン酸ナトリウムや、ホルムアミジンスルフィン酸などを併用することでより円滑に重合反応を進めることが出来る。また重合温度については、一般のクロロプレンの乳化重合では0～55℃の範囲であることが重合制御上好ましいが、本発明における可使時間の長いクロロプレブラテックスを得るには30℃以上で重合することが必要であり、30～55℃で行うことがより好ましい。重合温度を高く設定することで、クロロプレ重合体主鎖中の1, 4-トランス構造が減少し、結晶性の低いクロロプレ重合体を得ることが出来る。このためクロロプレ重合体の結晶化が遅く、可使時間が長くなる。

【0021】本発明の製造方法において用いられるクロロレンまたはクロロレン及びそれと共重合可能な単量体の最終重合率は、80～95%の範囲であることが好ましく、この範囲の最終重合率とすることにより、目的のゲル分とゾルの重量平均分子量を有するクロロプレ重合体の制御が可能となる。最終重合率をこの範囲に制御するには、フェノチアジン、ヒドロキシアミン、ターシャリーブチルカテコールなどの重合停止剤を添加し、所定の最終重合率となるよう重合を停止すればよい。

【0022】またこの最終重合率範囲において、目標とするゲル分、およびゾルの分子量を達成できるよう連鎖移動剤の添加量を調整すればよいが、例えば連鎖移動剤としてn-ドデシルメルカプタンを使用した場合、その使用量をクロロレンまたはクロロレン及びそれと共重合可能な単量体100重量部当たり0.08～0.4重量部使用し、最終重合率を80～95%の範囲で重合することで達成できる。

【0023】本発明において、クロロプレブラテックスの固形分濃度は特に限定されるものではないが、45～65重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは50～65重量%、更に好ましくは55～65重量%の範囲である。より高い固形分濃度とすることにより、より初期接着性に優れたラテックスとなる。特に湿潤状態における接着に対して、高固形分化による接着性能の向上が顕著となる。なお、固形分濃度は、重合時のモノマー/水比あるいはモノマー分添などにより調節できるほか、濃縮あるいは水等の添加により希釈することで、必要な濃度に制御することができる。濃縮の方法としては、減圧濃縮などがあるが、特に限定するものではない。

【0024】また本発明においては、このような高濃度ラテックスを取扱い易くし、また特に湿潤状態における高度な接着性能を発現するためには、乳化剤としてロジン酸を用い、更にラテックス中にナトリウムイオンとカリウムイオンを特定量含有することが好ましい。この際

6

のロジン酸の使用量としてはクロロレンまたはクロロレン及びそれと共重合可能な単量体100重量部に對して3～7重量部の範囲が好ましく、より好ましくは4～6重量部の範囲である。またラテックス中のナトリウムイオン量は、ラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%、より好ましくは0.3～1.0重量%、更に好ましくは0.5～1.0重量%であり、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%であることが好ましい。これにより低温安定性や放置中の層分離安定性に優れ、かつ貯蔵安定性に優れ、更に湿潤状態での接着性能に優れたクロロプレブラテックスを得ることができる。

【0025】本発明のクロロプレブラテックス接着剤においては、クロロプレブラテックスに対して、クロロプレブラテックスのPH調整剤を添加し、PHを7～10とすることが必要である。このようなPH調整剤としては、一般的な無機酸、有機酸などの酸性物質やその塩類、アミノ酸類などの両性塩類の他、PHが10以下のエマルジョン類や各種ラテックス類を使用することが出来る。これらの1種または2種以上を併用することが出来る。例えば有機酸としては、酢酸、ぎ酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、フタル酸、イソフタル酸、乳酸、酪酸、アスコルビン酸、コハク酸、酒石酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アジピン酸、シュウ酸、アビエチン酸等が挙げられ、無機酸としてはホウ酸、リン酸、塩酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸などが挙げられ、これら有機酸、無機酸とナトリウム、カリウム、アンモニア、アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンとの塩類などが挙げられる。またアミノ酸類としては、グリシン、グリシルグリシン、アスパラギン、アスパラギン酸、アラニン、フェニルアラニン、アルギニン、グルタミン、グルタミン酸などが挙げられ、PH10以下のエマルジョンとしては、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの共重合体エマルジョンやアクリル酸、メタクリル酸等を共重合したスチレン-ブタジエン共重合体やクロロレンなどのカルボキシル変性合成ゴムラテックスなどが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。なお接着性能、ラテックスの安定性の面ではグリシン、アラニン、フェニルアラニン、グルタミン酸などのアミノ酸類やマロン酸などの有機酸が好ましい。

【0026】また使用の際にその用途の要求特性に応じて、ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C5留分系石油樹脂、C9留分系石油樹脂、C5留分/C9留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などの粘着付与樹脂を添加することが出来る。粘着付与樹脂の添加

7

方法としては、接着剤組成物中に樹脂を均一に分散させるために、エマルジョンとしてから添加するのが好ましい。その他酸化亜鉛など金属酸化物、炭酸カルシウムやシリカなどの無機充填剤、ジブチルフタレートやプロセスオイルなどの可塑剤・軟化剤、更に各種老化防止剤や加硫促進剤、イソシアネート類などの硬化剤、増粘剤などを任意に配合することができる。

【0027】本発明により得られたクロロプレンラテックス接着剤は、紙、木材、布、皮革、レザー、ゴム、プラスチック、フォーム、陶器、ガラス、セラミック、金属などの同種、あるいは異種の接合接着用として好適である。特に湿潤状態における接着性能に優れており、少なくとも片面が紙、木材、布、皮革、レザー、フォームなどの多孔質体である場合より高い接着性能が得られる。また接着時の施工方法に関しては、刷毛塗り、コテ塗り、スプレー塗布、ロールコーター塗布などが可能であるが、スプレー塗布による方法が作業性、初期接着性において優れている。

【0028】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものでない。なお、以下の説明における部および%は重量基準によって示す。

【0029】実験例1 クロロプレンラテックスAの製造

内容積3リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水100部、酸価160の不均化ロジン酸5部、水酸化ナトリウム0.8部、水酸化カリウム0.3部、ホルムアルデヒドナフタレンスルホン酸縮合物のナトリウム塩0.3部、亜硫酸水素ナトリウムを0.3部仕込み、溶解後、攪拌しながらクロロプレン単量体100部とn-ドデシルメルカプタン0.30部を加えた。過硫酸カリウム0.1重量部を開始剤として用い、窒素雰囲気下40℃で重合し、最終重合率が90%に達したところでフェノチアジンの乳濁液を加えて重合を停止した。減圧下で未反応単量体を除去し、クロロプレンラテックスAを得た。更に減圧下で水分を蒸発させ濃縮を行い、固形分濃度が55重量%となるよう調整した。ラテックス中のナトリウムイオン(Naイオン)は0.63%、カリウムイオン(Kイオン)量は0.27%となる。なおラテックス中のナトリウムイオン(Naイオン)、カリウムイオン(Kイオン)量については、各添加剤の含有量を全て合計し、ラテックス中の固形分に対する割合(%)とした。

【0030】次に、このクロロプレンラテックスについて、表1に示した各種配合処方で接着剤を調整し、以下の方法により接着性を評価した。

【初期接着強度】密度30kg/m³のウレタンフォーム(厚さ20mm×長さ50mm×幅50mm)を被着体に用い、23℃雰囲気下で70g/m²の接着剤をス

8

プレー塗布した。塗布後23℃雰囲気中で1分間放置後、接着剤が未乾燥の状態で2個のウレタンフォームの接着面同士を重ね合わせ、厚さ40mmを10mmに圧縮して5秒間保持した。その後直ちに引張り試験機(引張り速度200mm/min)で接着面と垂直方向に引張り試験を行い強度を測定した。

【放置後の接着強度】密度30kg/m³のウレタンフォーム(厚さ20mm×長さ50mm×幅50mm)を被着体に用い、23℃雰囲気下で70g/m²の接着剤をスプレー塗布した。塗布後23℃雰囲気中で4分間放置後、接着剤が未乾燥の状態で2個のウレタンフォームの接着面同士を重ね合わせ、厚さ40mmを10mmに圧縮して5秒間保持した。その後直ちに引張り試験機(引張り速度200mm/min)で接着面と垂直方向に引張り試験を行い強度を測定した。

【0031】また得られたクロロプレン重合体のゲル分及びゾルの分子量を下記の方法に従い測定した。

【ゲル分測定】ラテックス試料を凍結乾燥し精秤してAとした。23℃で20時間、トルエンで溶解(0.6%に調製)し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いてゲル分を分離した。ゲル分を風乾後110℃雰囲気下で、1時間乾燥し、精秤してBとした。ゲル分は下式に従って算出した。

ゲル分=B/A×100 (%)

【0032】【分子量測定】下記の条件でGPC測定を行った。分子量の算出はポリスチレン換算で求めた。試料は分離したゾルを0.1%THF溶液に調製した。

カラム: PLゲル 10μm GUARD+
PLゲル 10μm Mixed-B×3本

カラムサイズ: 7.5mmφ×50mm (GUARD)、
7.5mmφ×300mm (Mixed-B)
カラム温度: 35℃

溶媒: THF、流出速度: 1ml/min

検出器: SIMADZU RID-6A

【0033】クロロプレンラテックスAのゲル分は8%、ゾル分の重量平均分子量(Mw)は39万であった。

【0034】実施例1

クロロプレンラテックスAに対してPH調整剤としてグリシンを1部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0035】実施例2

クロロプレンラテックスAに対してPH調整剤としてアラニン(Alanine)を1部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0036】実施例3

クロロプレンラテックスAに対してPH調整剤としてグリシンを2部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0037】実施例4

10

20

30

40

50

クロロブレンラテックスAに対してPH調整剤としてマロン酸を2部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0038】実施例5

クロロブレンラテックスAに対してPH調整剤としてフェニルアラニンを2部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0039】実施例6

クロロブレンラテックスAに対してPH調整剤としてグリシンを5部、その他可塑剤DBPを5部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0040】実施例7

クロロブレンラテックスAに対してPH調整剤としてグリシンを5部、その他アクリルエマルジョンであるポリトロンA-65（旭化成社製）を20部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0041】比較例1

クロロブレンラテックスAをそのまま接着剤として使用し評価した。接着物性を表1に示した。

【0042】比較例2

クロロブレンラテックスAに対してアクリルエマルジョンであるポリトロンA-65（旭化成社製）を20部添加した。その時のラテックスPHおよび接着物性を表1に示した。

【0043】実施例8

クロロブレンラテックスの製造において、表2に示すように水酸化ナトリウムを0.6部、水酸化カリウムを0.5部として、クロロブレンラテックスAと同様に製造を行った。このラテックスに対してPH調整剤としてグリシンを1部添加し、接着物性を評価し表2に示し

た。

【0044】実施例9

クロロブレンラテックスの製造において、表2に示すようにn-ドデシルメルカプタンの添加量を0.15部、重合率80%としてクロロブレンラテックスAと同様に製造を行った。このラテックスに対してPH調整剤としてグリシンを1部添加し、接着物性を評価し表2に示した。

【0045】比較例3

クロロブレンラテックスの製造において、表2に示すようにn-ドデシルメルカプタンの添加量を0.04部、重合率97%としてクロロブレンラテックスAと同様に製造を行った。このラテックスに対してPH調整剤としてグリシンを1部添加し、接着物性を評価し表2に示した。

【0046】比較例4

クロロブレンラテックスの製造において、表2に示すようにn-ドデシルメルカプタンの添加量を0.14部、重合温度を10℃としてクロロブレンラテックスAと同様に製造を行った。このラテックスに対してPH調整剤としてグリシンを1部添加し、接着物性を評価し表2に示した。

【0047】比較例5

クロロブレンラテックスの製造において、表2に示すように水酸化ナトリウムを添加せず、水酸化カリウムを1.5部としてクロロブレンラテックスAと同様に製造を行った。このラテックスに対してPH調整剤としてグリシンを1部添加し、接着物性を評価し表2に示した。

【0048】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
接着剤配合処方 (部)	クロロブレンラテックスA	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PH調整剤種	グリシン	アラニン	グリシン	マロン酸	フェニルアラニン	グリシン	グリシン	なし	なし
	PH調整剤添加量	1	1	2	2	2	5	5		
	DBP ¹⁾						5			
	ポリトロンA-65 ²⁾							20		20
接着剤PH(20℃)		9.5	9.7	9.1	9.3	9.5	8.6	8.9	13.1	10.7
接着試験結果	初期接着強度 N/cm ²	1.5	0.9	1.7	1.1	0.7	1.7	1.6	0	0.1
	放置後の接着強度 N/cm ²	3.0	3.1	2.9	3.3	2.9	3.5	4.0	3.3	4.0

注1) ジブチルフタレート 大日本インキ化学社製

注2) アクリルエマルジョン 旭化成社製 固形分65%, PH=8.5

【0049】

【表2】

11

12

		実施例8	実施例9	比較例3	比較例4	比較例5
ラテックス処方 (部)	クロロブレン	100	100	100	100	100
	n-ドデシル硫黄	0.30	0.15	0.04	0.14	0.30
	純水	100	100	100	100	100
	不均化ロジン酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	水酸化ナトリウム	0.6	0.8	0.8	0.8	
	水酸化カリウム	0.5	0.3	0.3	0.3	1.5
	亜硫酸水素ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Naイオン (%)		0.50	0.63	0.63	0.63	0.11
Kイオン (%)		0.43	0.27	0.27	0.27	1.22
ラテックス重合条件	重合温度 ℃	40	40	40	10	40
	重合率 %	90	80	97	90	90
ラテックス性状	固形分濃度 Wt %	55	55	55	55	55
	ゲル含有量 %	12	21	89	8	7
	ゾル分のMw $\times 10^{-4}$	41	59	48	62	41
接着剤配合処方	ラテックス	100	100	100	100	100
	グリシン	1	1	1	1	1
接着剤PH (20℃)		9.5	9.5	9.5	9.5	9.4
接着試験結果	初期接着強度 N/cm ²	1.5	1.7	0.5	2.0	0.5
	放置後の接着強度 N/cm ²	3.4	3.1	2.0	0.5	3.0

【0050】

【発明の効果】以上の実施例と比較例の比較より、本発明のクロロブレンラテックス接着剤は、初期接着性、特に湿潤状態における接着性能に優れ、かつ放置後の接着

20 強度も高く、可使時間が長いことが明かであり、本発明は合板など木材接着、ウレタンフォームの接着、紙材などの接着に特に好適なクロロブレンラテックス接着剤を提供することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 BA172 BA202 CA151 CA161
 DN032 DN072 EB032 EB082
 EK012 EL012 HA086 HA146
 HA226 HA256 HA286 HA326
 HB24 HB26 HB34 HC09 HD44
 JA03 KA10 KA26 KA31 LA01
 LA05 LA06 LA07

30